ORSAY
n° d'ordre : 2121

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée
pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3° CYCLE

par

Monsieur GUERIN Claude

-+-+-+-+-

SUJET : Contribution à l'étude de la corrosion intergranulaire et de la fragilisation par l'hydrogène d'alliages de haute pureté à base de nickel (type Inconel).

-+-+-+-+-

soutenue le 30 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE Président
MICHEL
DA CUNHA BELO

ORSAY
n° d'ordre : 2121

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée
pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3° CYCLE

par

Monsieur GUERIN Claude

-+-+-+-+-

SUJET : Contribution à l'étude de la corrosion intergranulaire et de la fragilisation par l'hydrogène d'alliages de haute pureté à base de nickel (type Inconel).

-+-+-+-+-

soutenue le 30 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE Président
MICHEL
DA CUNHA BELO

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

PREFACE

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du Centre National de la Recherche Scientifique. Nos premiers remerciements vont à son directeur, Monsieur le Professeur A. MICHEL, qui a assuré la direction de cette thèse, et à Monsieur J. MONTUELLE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui nous a accueilli dans son groupe de recherches.

Nous tenons à exprimer notre profonde et respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur P. LACOMBE, pour avoir examiné notre travail et nous avoir fait l'honneur d'accepter d'être Président du Jury.

Il nous est agréable de remercier particulièrement Monsieur M. DA CUNHA BELO, Chargé de Recherche au C.N.R.S., à qui revient l'idée de cette étude et dont l'aide scientifique a été déterminante dans l'aboutissement de nos recherches.

Nous adressons nos remerciements à toutes les personnes du laboratoire qui nous ont aidé d'une manière efficace, et plus particulièrement Mme D. COLIN pour sa participation à l'étude en microscopie électronique et à M. C. BOMBART pour sa collaboration au contrôle analytique des alliages.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Appréciation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire sur des alliages de haute pureté .	3
I-1 - Matériaux utilisés	3
I-2 - Attaque intergranulaire après exposition dans les réactifs chimiques appropriés	4
I-2-1 - Conditions expérimentales	4
I-2-2 - Attaque intergranulaire en milieu H_2SO_4 + $Fe_2(SO_4)_3$ - Test de Streicher	4
I-2-3 - Attaque intergranulaire en milieu nitrique contenant du chrome hexavalent - Test de Huey	5
I-3 - Examens micrographiques	7
I-3-1 - Conditions expérimentales	7
I-3-2 - Résultats obtenus	8
I-4 - Appréciation de la sensibilité des joints de grains par les méthodes électrochimiques	10
I-4-1 - Conditions expérimentales	11
I-4-2 - Résultats obtenus	11
CHAPITRE II - Action de l'hydrogène sur les alliages à base de nickel	13
II-1 - Introduction	13
II-2 - Conditions expérimentales	14
II-3 - Conséquences du chargement en hydrogène	15
II-3-1 - Influence de l'hydrogène sur la décohésion des joints de grains	15
II-3-2 - Influence du chargement en hydrogène sur la résistance des alliages à la corrosion fissurante sous tension	16

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0004

Pages

II-3-3 - Influence du chargement sur les propriétés mécaniques 18

II-3-4 - Etude de la consolidation en fonction du chargement en hydrogène 19

CHAPITRE III - Etude du phénomène de Portevin-Le Chatelier sur les alliages à base de nickel du type Inconel 600 21

CONCLUSIONS GENERALES 24

BIBLIOGRAPHIE 26

INTRODUCTION

Les matériaux de construction utilisés dans les échangeurs de chaleur des réacteurs du type "à eau pressurisée" doivent répondre à de sévères exigences. Ces matériaux sont, en effet, exposés, d'une part à l'eau du circuit primaire (fluide caloporteur circulant entre les barreaux de combustible et l'échangeur), et d'autre part à la vapeur d'eau du circuit secondaire.

Du côté primaire, les produits de corrosion peuvent être transportés à travers les éléments combustibles, irradiés et ramenés dans l'échangeur. Cette corrosion affecte la facilité d'exploitation des réacteurs en introduisant des risques d'irradiation à l'extérieur de la pile. Il est donc impératif qu'il y ait un minimum de produits de corrosion arrachés aux parois et que la radioactivité induite de ces produits soit faible. Il est également nécessaire qu'il n'y ait pas de fuites entraînant un mélange des eaux des circuits primaire et secondaire. Ceci nécessite des conditions de fabrication excellentes et une bonne tenue à la corrosion. De plus, les matériaux doivent avoir des propriétés physiques et mécaniques convenables et être commercialement disponibles à un prix raisonnable.

Les alliages ternaires Ni-Cr-Fe de type Inconel ont très souvent été utilisés pour ces applications. Ils présentent un taux de corrosion extrêmement faible, une perte de métal insignifiante et engendrent une quantité relativement faible de produits de corrosion dans l'eau du circuit primaire. Ils conservent une bonne tenue mécanique à des températures relativement élevées.

Malgré leur résistance élevée à la corrosion généralisée, ces alliages sont cependant sensibles à des phénomènes de corrosion sous tension. Sous l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et du milieu corrosif, ils sont susceptibles, après plusieurs mois, voire plusieurs années d'utilisation, de présenter une fissuration qui est le plus souvent intergranulaire.

De nombreux auteurs (1)(2)(3) ont étudié ce phénomène en essayant de reproduire les conditions d'utilisation de ces alliages aux cours d'essais en autoclave ou dans des simulations de boucles de refroidissement de réacteur.

Ces essais, pratiqués dans des conditions beaucoup plus sévères que les conditions réelles d'utilisation,peuvent donner cependant des indications, d'une part sur la nature des phénomènes qui provoquent l'attaque de l'alliage et d'autre part sur l'influence de différents paramètres tels que la composition de l'alliage ou les traitements thermiques. (4)(5)

Nous avons eu recours à ce type d'expérimentation, d'une part dans le but d'apprécier la sensibilité intrinsèque des joints de grains d'alliages synthétiques de pureté très élevée et de composition nominale très voisine de celle des alliages industriels, et d'autre part pour examiner l'influence spécifique de certaines impuretés ou de certaines additions sur la corrosion intergranulaire. Nos essais ont été réalisés dans l'un des milieux les plus spécifiques de la corrosion intergranulaire de l'Inconel : la solution bouillante d'acide sulfurique additionnée de sulfate ferrique d'une part et les milieux oxydants en présence de chrome hexavalent d'autre part.

Dans la mesure où, jusqu'à présent, on ne peut pas éliminer la possibilité d'une participation de l'hydrogène à la sensibilité intergranulaire sous contrainte des matériaux en question, il nous a paru intéressant d'étudier également les effets du chargement cathodique des alliages en milieu sulfurique.

Nous avons également étudié la stabilité de la solution solide des alliages à base de nickel ; il s'agissait plus précisément d'examiner l'influence de la composition chimique de l'alliage sur la température critique d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier. Ce travail, effectué sur des alliages très purs, constitue une tentative pour apprécier comment les ségrégations d'impuretés dans la matrice peuvent intervenir sur la résistance de ces matériaux, à des températures comprises entre 200°C et 400°C.

Notre étude se divise en trois parties :

- la première, s'intéressant à la sensibilité des joints de grains en fonction de la composition des alliages et du milieu où ces matériaux sont exposés.
- la seconde, se proposant de définir si ces alliages à base de nickel sont fragilisables par l'hydrogène.
- la troisième, voulant apprécier l'influence des ségrégations d'impuretés sur le vieillissement de ces matériaux par l'étude du phénomène de Portevin-Le Chatelier.

C H A P I T R E I

APPRECIATION DE LA SENSIBILITE A LA CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES A BASE DE NICKEL DE HAUTE PURETE

Si aucune relation entre la déchromisation relative à la précipitation des carbures de chrome et la corrosion fissurante des alliages du type Inconel 600 n'a pu être établie dans certains milieux tels que l'eau pure, par contre, dans d'autres milieux, et en particulier dans les solutions de soude (à 5 % et à 325°C) (6), ainsi que dans les solutions d'acides polythioniques, milieux à base de soufre (7), la sensibilité à la corrosion fissurante semble être liée à la précipitation des carbures. Pour cette raison, le problème d'actualité reste l'étude de l'appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains.

Des travaux récents (8) indiquent que dans des alliages à base de nickel, du type Inconel, l'action stabilisante du titane vis-à-vis de la sensibilité à l'attaque intergranulaire, n'est pas aussi nette que dans les aciers inoxydables. Il apparaît que le premier rôle du titane est de fixer l'azote sous forme de nitrures de titane. Cependant, il n'est pas impossible que le titane ait en outre une intéraction avec le carbone, mais sa participation à la formation des carbures de titane aux dépens de la précipitation des carbures de chrome n'a pas été mise en évidence.

I-1 - Matériaux utilisés.

Nous avons préparé des alliages synthétiques par fusion au four à plasma de type inductif, à partir d'éléments de très haute pureté (titre supérieur à 99,99 %) (9)(10). Les lingots obtenus, d'environ 7 grammes, sont laminés à la température ambiante, de manière à former des tôles de 5/10 mm d'épaisseur. A partir de ces tôles, nous avons découpé les différentes éprouvettes et celles-ci ont subi un traitement thermique d'hypertrempe consistant en un recuit de 30 mn à 1150°C sous argon, suivi d'une trempe dans l'huile de silicone.

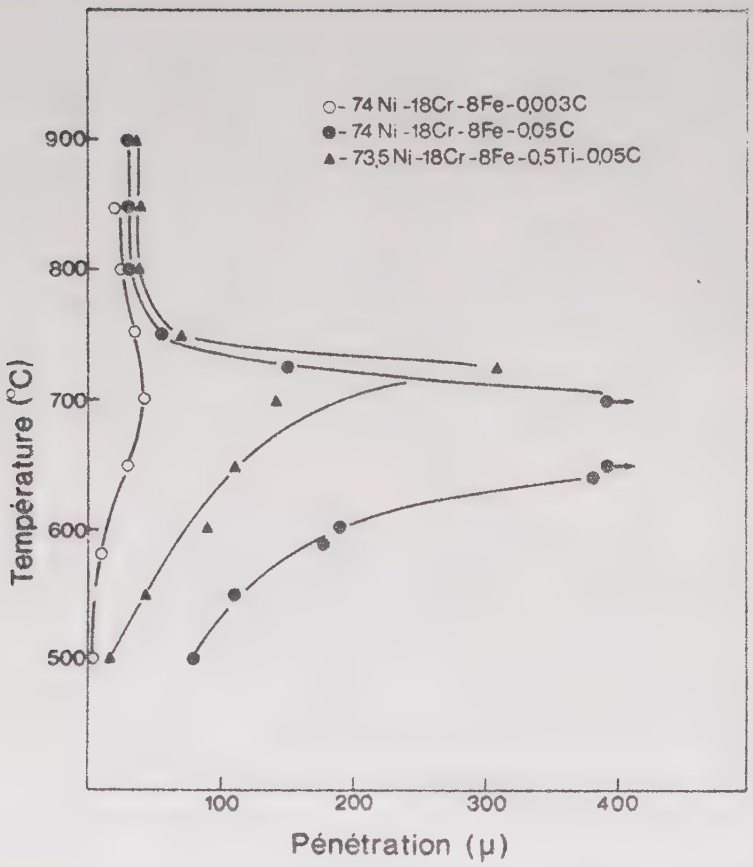


Figure 1 - Variation de la pénétration de l'attaque intergranulaire d'alliages synthétiques après séjour de 24 heures dans le réactif sulfo-ferrique bouillant (125°C), en fonction de la température du recuit (durée 1 heure).

I-2 - Attaque intergranulaire après exposition dans les réactifs chimiques appropriés.

I-2-1 - Conditions expérimentales.

Les éprouvettes de 15x10x0,5 mm sont préparées par laminage puis hypertrempées sous atmosphère d'argon. Des traitements thermiques complémentaires, conduisant soit à une sensibilisation, soit à un vieillissement des alliages, sont effectués sous vide à des températures comprises entre 500°C et 900°C, sur des échantillons qui subissent le test de Streicher. Avant exposition au milieu corrosif, les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'au papier 600, puis électrolytiquement dans un bain acéto-perchlorique à 40 % de $HClO_4$.

L'attaque intergranulaire est provoquée par immersion de 24 heures dans les réactifs suivants :

- H_2SO_4 13 N additionné de 67,5 g/l de $Fe_2(SO_4)_3$ bouillant à 125°C (Test de Streicher)
- HNO_3 5 N additionné de 1 g/l de $K_2Cr_2O_7$ (Test de Huey)

I-2-2 - Attaque intergranulaire en milieu $H_2SO_4 \pm Fe_2(SO_4)_3$ (Test de Streicher)

Nous avons tout d'abord examiné la profondeur de la pénétration de l'attaque intergranulaire dans le cas d'échantillons de haute pureté (caractérisés par une concentration en carbone de 30.10^{-6} en poids), ayant subi des recuits de 1 heure à des températures variant de 500 à 900°C ; nous avons constaté une absence quasi-totale de sensibilisation de cet alliage à la corrosion intergranulaire (Figure 1). Par contre, l'introduction de 0,05 % de carbone dans cet alliage y produit une sensibilisation très forte, dont l'intensité est maximale pour une température de 670°C environ ; l'échantillon d'un demi-millimètre d'épaisseur est complètement détruit au cours du test.

Une autre série d'échantillons synthétiques, contenant 0,05 % de carbone et 0,5 % de titane a été soumise au test de corrosion ; la pénétration intergranulaire maximale, bien qu'encore importante, est plus faible que précédemment et elle se produit pour une température plus élevée (voisine de 720°C). Une addition plus importante de titane améliore encore un peu la résistance du joint à la corrosion, bien que même pour des concentrations de

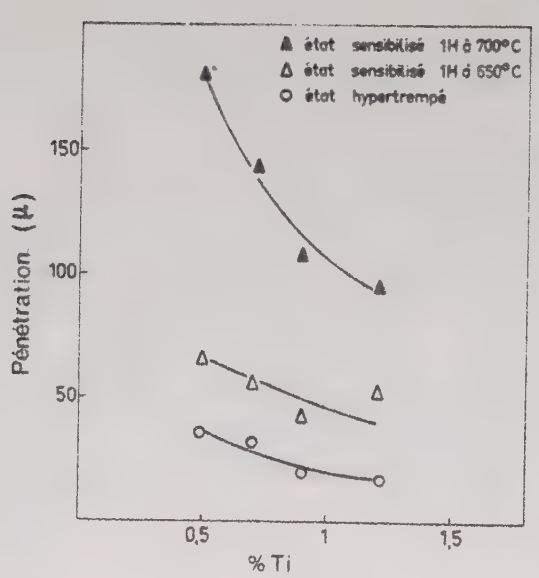


Figure 2 - Variation de la pénétration de l'attaque intergranulaire d'alliages synthétiques à teneur croissante en titane pour trois états structuraux (alliages contenant environ 0,03 % C) après une exposition de 24 h dans le milieu sulfo-ferrique bouillant.

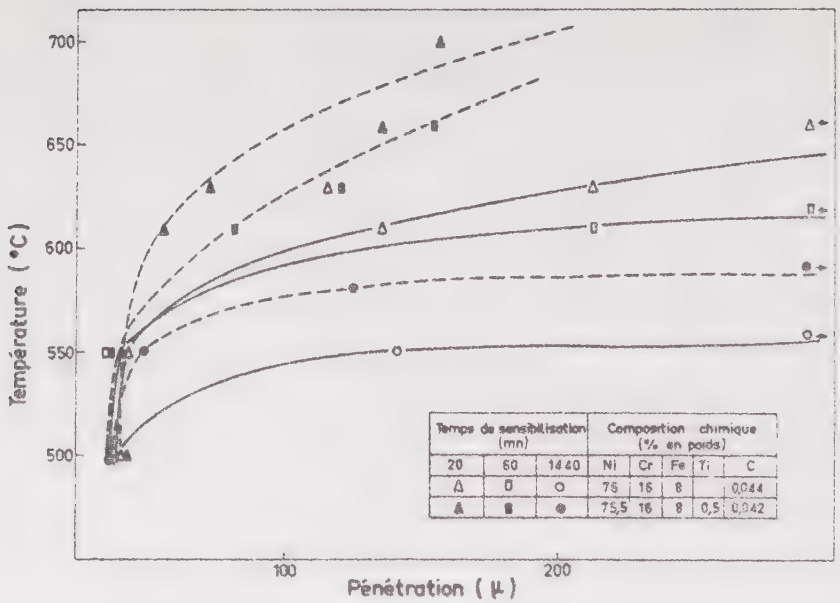


Figure 3 - Influence de la durée du traitement de sensibilisation d'une part et de la composition chimique d'autre part, sur la pénétration de l'attaque intergranulaire après une exposition de 24 h dans le milieu sulfo-ferrique bouillant.

titane aussi importantes que 1,2 % , l'alliage reste, intrinsèquement, très sensible à la corrosion intergranulaire (Figure 2). Il est important de faire remarquer que l'action du titane est déjà très nette, même dans le cas où le traitement thermique de sensibilisation ne conduit pas à une précipitation de carbures observables par l'examen en microscopie électronique. C'est par exemple le cas des traitements de sensibilisation de 1 heure réalisés à 550°C. Par ailleurs, l'effet favorable du titane est d'autant plus important que la température de sensibilisation est élevée, et cela quelle que soit la durée du traitement thermique (Figure 3).

Ces résultats, obtenus à l'aide d'alliages purs, confirment les observations de M. Berge et de ses collaborateurs (8) qui ont attribué la très faible influence du titane sur la corrosion intergranulaire de l'Inconel 600 au fait que cet élément n'empêche pas la précipitation du carbure de chrome du type $Cr_{7}C_{3}$.

Parmi les éléments d'addition mineurs habituels des alliages industriels Inconel, nous avons particulièrement envisagé le cas du silicium (présent à des teneurs comprises entre 0,2 et 0,4 %). Le diagramme de la figure 4 montre du point de vue de l'attaque intergranulaire que la présence de cet élément se révèle extrêmement néfaste et semble, par ailleurs, annuler complètement l'effet favorable du titane ; cette constatation a été confirmée par une observation en microscopie optique (Figure 11)

I-2-3 - Attaque intergranulaire en milieu nitrique contenant du chrome hexavalent (Test de Huey)

On sait que les aciers inoxydables austénitiques au chrome nickel, ainsi que les aciers ferritiques au chrome, correctement hypertrempés à partir de 1050-1150°C, subissent une attaque intergranulaire dans les milieux acides très oxydants tels que les solutions nitriques contenant du chrome hexavalent, du cérium tétravalent, du manganèse heptavalent (11)(12). Ce type d'attaque intergranulaire est totalement différent de celui provoqué par une précipitation des carbures avec appauvrissement en chrome aux joints de grains.
Les paramètres responsables de l'attaque intergranulaire dans les milieux nitriques sont encore mal établis. Cependant, il semble que les processus électrochimiques jouent un rôle important : différence de potentiel entre deux cristaux d'orientation différente (13)(14) et dépolarisation de la

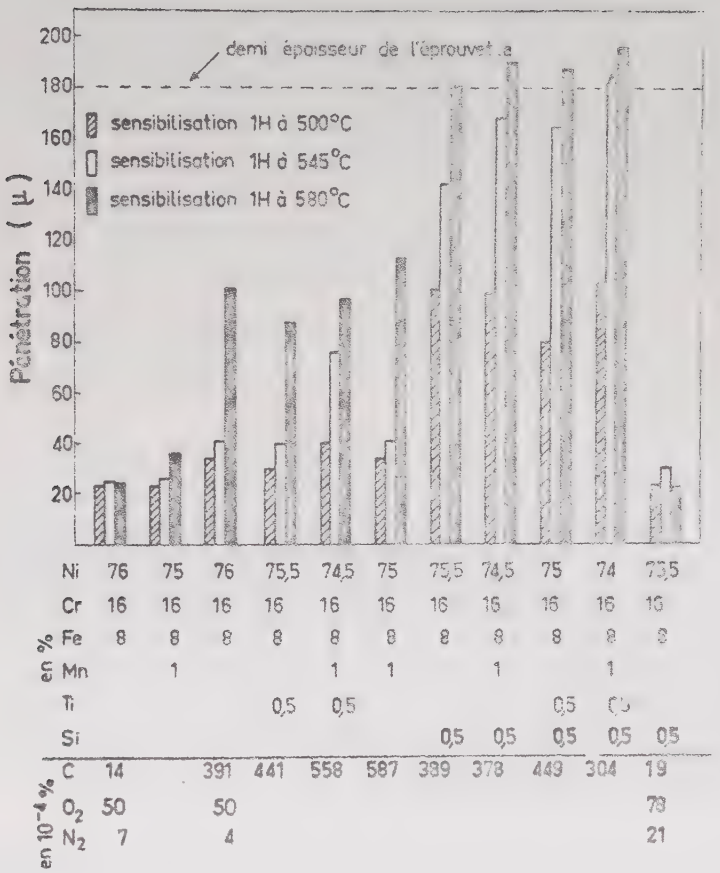


Figure 4 - Influence de la composition chimique d'une part et du traitement de sensibilisation d'autre part, sur la pénétration de l'attaque intergranulaire des alliages exposés 24 h au réactif sulfo-ferrique.

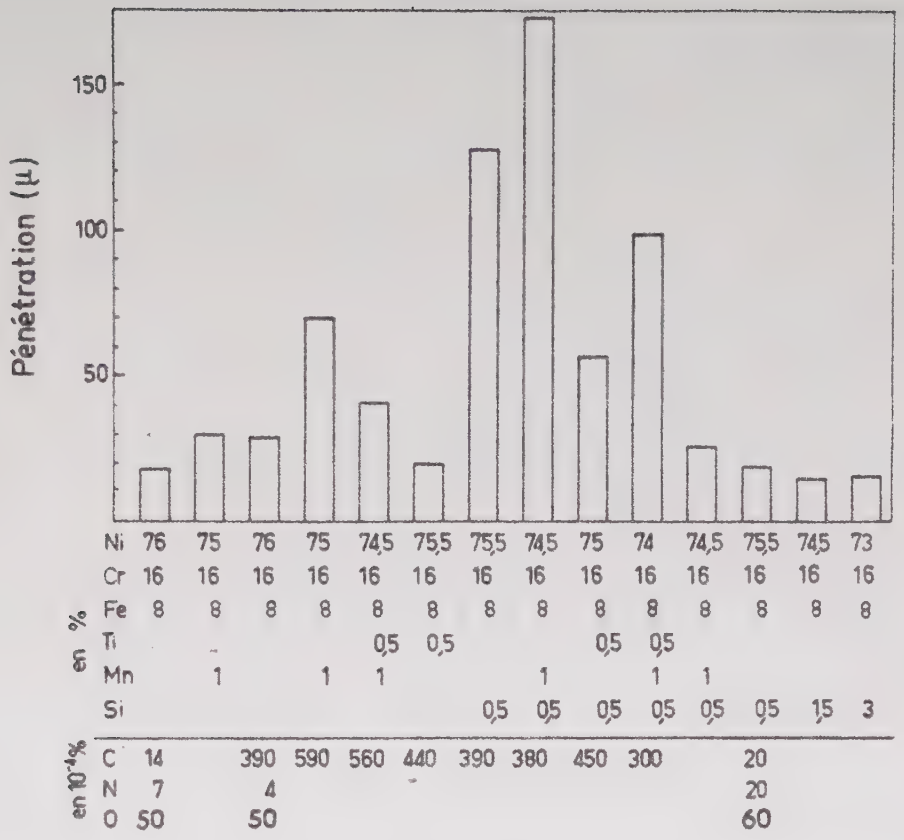


Figure 5 - Influence de la composition chimique sur la pénétration de l'attaque intergranulaire des alliages exposés 24 h au milieu nitrique contenant du chrome hexavalent.

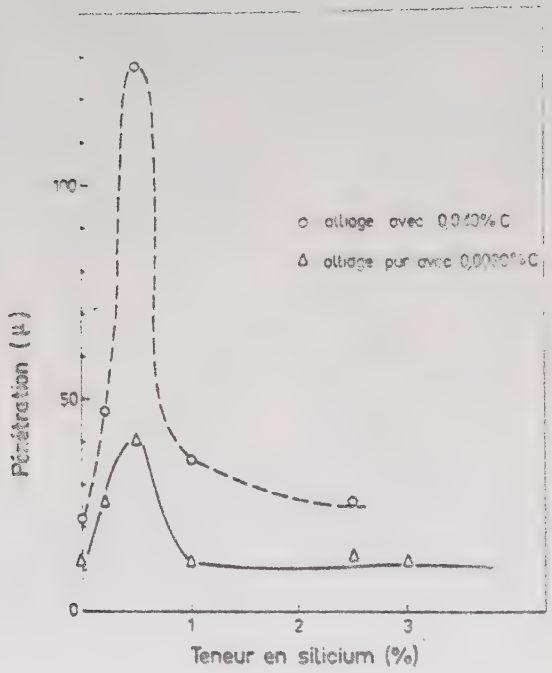


Figure 6 - Influence de la teneur en silicium sur la pénétration de l'attaque intergranulaire d'alliages exposés 24 h au réactif nitrique contenant du Cr^{+6}.

réaction cathodique par les ions oxydants (15). Ainsi, ce test chimique s'effectue sur des alliages parfaitement hypertrempés où le carbone reste en solution solide.

Il nous a paru intéressant d'appliquer ce type d'essai aux alliages précédents pour préciser l'action spécifique ou conjointe du carbone et du silicium vis-à-vis de la corrosion intergranulaire d'alliages de composition : 76 % de nickel, 18 % de chrome, et 8 % de fer. Nous avons utilisé la solution HNO_3 5 N, additionnée de 1 g/l de $K_2Cr_2O_7$, à la température d'ébullition (108°C).

Il apparaît sur les diagrammes de la figure 5 que les alliages très purs à teneur en carbone de l'ordre de 0,002% sont très peu sensibles à la corrosion intergranulaire dans le milieu nitrique en présence de chrome hexavalent ; en cela, les alliages inoxydables à base de nickel ont un comportement sensiblement identique à celui des aciers austénitiques très purs (16)(17)(18).

La présence de carbone dans la matrice rend les alliages sensibles à la corrosion intergranulaire, même à l'état parfaitement hypertrempé . L'addition de titane (0,5 %) aux alliages contenant du carbone (0,039 à 0,056 %) est bénéfique. En revanche, l'addition de silicium aux alliages modifie considérablement l'importance de l'attaque intergranulaire : l'expérience montre que l'attaque est maximale pour les alliages contenant environ 0,5 % de silicium (Figure 6). Au-delà d'une teneur en silicium de 2 %, l'attaque intergranulaire disparaît complètement. Le diagramme de la figure 6 montre également que l'attaque intergranulaire est d'autant plus accentuée que la teneur en carbone est plus élevée.

I-3 - Examens micrographiques.

I-3-1 - Conditions expérimentales.

Les échantillons, destinés à la préparation des lames minces, ont été laminés à la température ambiante, à partir de tôles de 5/10 de mm. Après un recuit de détente sous vide à 1000°C, le laminage est poursuivi jusqu'à 8/100 de mm. Les feuilles obtenues, d'environ 5 cm^2 de surface, sont hypertrempées et subissent, selon le cas, un traitement thermique, soit de sensibilisation de 1 heure à 700°C, soit de vieillissement de 48 heures à 700°C.

a)

b)

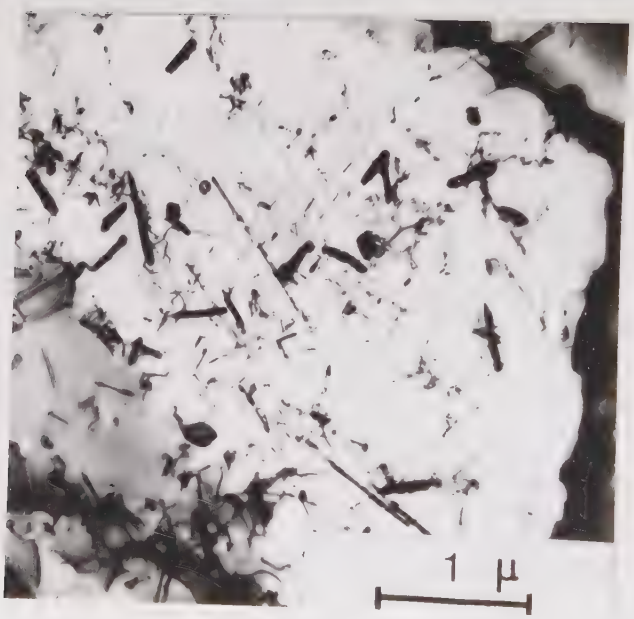


Figure 7 - Micrographies électroniques d'un alliage synthétique de composition : 74 % Ni, 18 % Cr, 8 % Fe, 0,03 % C

a) Hypertrempe + sensibilisation 1 heure à 700°C

b) Hypertrempe + recuit de 48 heures à 700°C.

L'amincissement ultime de ces feuilles s'effectue par voie électrolytique dans du butylcellosolve refroidi (acide perchlorique + éther monobutylique de l'éthylène glycol) sous 30 volts. Après dissolution anodique pendant quelques heures, les lames minces de 2000 à 3000 Å d'épaisseur, peuvent être observées par microscopie électronique en transmission.

La mise en évidence des zones déchromées est obtenue par observation en microscopie électronique de lames minces attaquées dans le réactif de Vermilyea (8)(19), composé de 10 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide acétique, 20 ml d'acide chlorhydrique et 30 ml de glycérine.

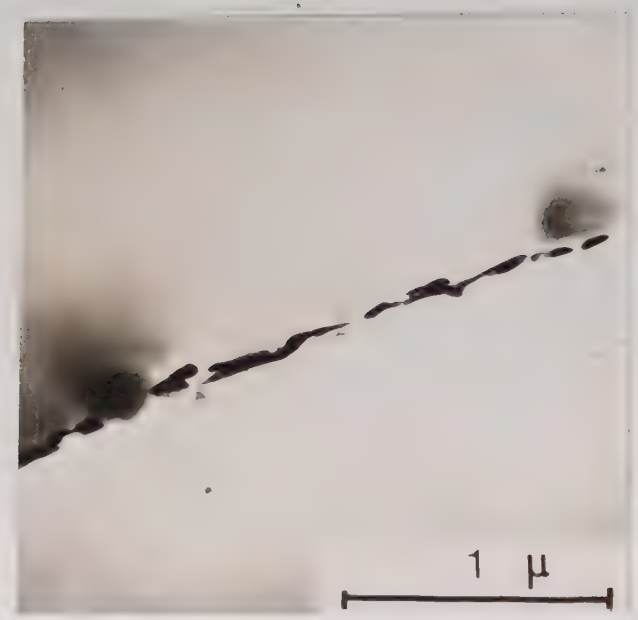
I-3-2 - Résultats obtenus

Dans le but de définir l'influence des traitements thermiques de sensibilisation et de vieillissement sur des alliages synthétiques purs, dopés en carbone (0,03 %) avec ou sans addition de titane (0,5 %), nous avons réalisé une étude en microscopie électronique en transmission (20). Par cette méthode, nous avons analysé l'influence du titane sur la précipitation des carbures de chrome, en fonction du traitement thermique effectué. Après un traitement thermique de sensibilisation de 1 heure à 700°C de ces matériaux synthétiques, la précipitation est confinée aux seuls joints de grains qui apparaissent déformés (Figures 7 a et 8 a).

Nous savons également, après un recuit de vieillissement de 48 heures à 700°C, que la présence de titane n'empêche pas une précipitation abondante inter et intra cristalline des carbures de chrome qui se présentent le plus souvent sous forme de bâtonnets (Figures 7 b et 8 b). La précipitation de carbures de chrome dans des alliages de haute pureté renfermant moins de 0,005 % de carbone, est observée après un recuit de vieillissement de 17 heures à 700°C, mettant en évidence une sensibilisation intrinsèque de ces matériaux de haute pureté (Figure 9) ; cette constatation semble confirmer l'apparente sensibilité de ces alliages après recuit de 1 heure à une température comprise entre 675 et 700°C et exposition de 24 heures dans le milieu de Streicher (Figure 1).

Des études de diffraction électronique sur des alliages synthétiques, dopés en carbone (0,03 %) ayant subi, soit un recuit de sensibilisation de 1 heure à 700°C, soit un traitement de vieillissement de 48 heures à 550°C

a)



b)

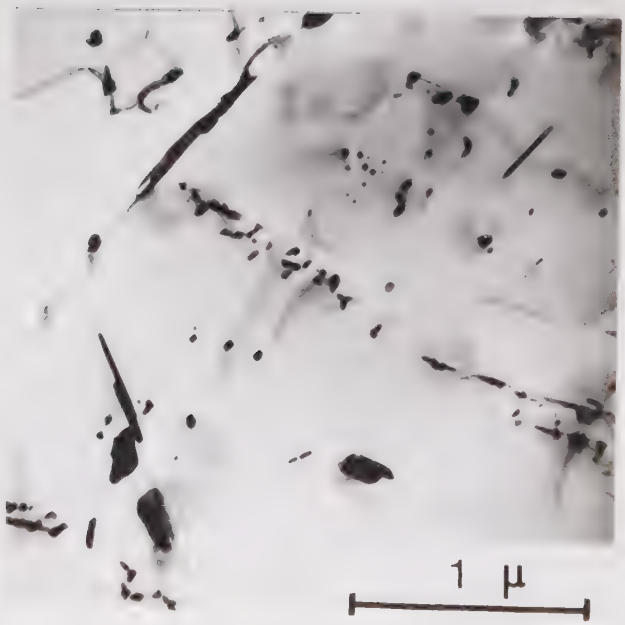


Figure 8 - Micrographies électroniques d'un alliage synthétique de composition : 73,5 % Ni, 18 % Cr, 8 % Fe, 0,5 % Ti, 0,03 % C

a) Hypertrempe + sensibilisation 1 heure à 700°C

b) Hypertrempe + recuit de 48 heures à 700°C

Figure 9 - Micrographie électronique d'un alliage synthétique de composition : 76 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe, 0,005 % C, et recuit 17 heures à 700°C.
G x 110.000

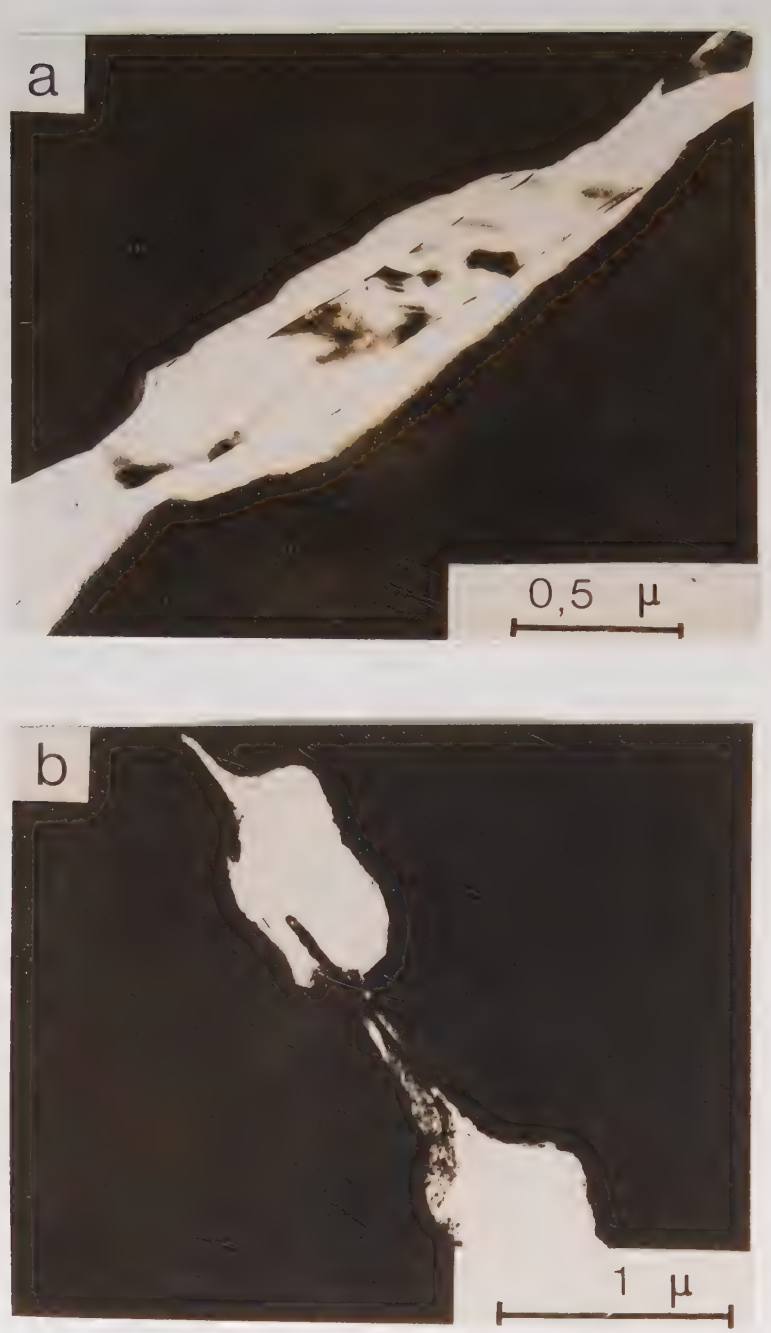


Figure 10 - Micrographies électroniques réalisées sur feuilles minces obtenues à partir de tôles hypertrempées et sensibilisées 1 h à 700°C.
Les feuilles minces ont été attaquées dans le réactif suivant : 10 ml HNO_3 + 10 ml CH_3COOH + 20 ml HCl + 30 ml glycérine (19)

a) alliage synthétique : 74 % Ni, 18 % Cr, 8 % Fe, 0,03 % C

b) alliage synthétique : 73,5 % Ni, 18 % Cr, 0,5 % Ti, 0,03 % C

et à 700°C, ont montré que le seul carbure formé est du type Cr_7C_3, même dans le cas d'alliages contenant 0,5 % et 0,9 % de titane et 0,03 % de carbone ; nous pouvons penser que le titane n'intervient pas directement sur la précipitation des carbures de chrome et ne conduit apparemment pas à la précipitation des carbures de titane. L'addition de silicium à ces alliages, dopés en carbone (0,03 %), jugée défavorable d'après les tests chimiques effectués (paragraphes précédents),n'apporte pas de modification sur la précipitation des carbures de chrome de type Cr_7C_3.

Nous avons poursuivi l'examen en microscopie électronique en transmission, par l'observation d'un alliage synthétique, renfermant 0,9 % de titane et 0,03 % de carbone, sensibilisé soit 1 heure à 700°C, soit 24 heures à 550°C, et ayant subi une attaque sélective dans le réactif de Vermileya. L'action légèrement favorable du titane a pu être mise en évidence après cette brève attaque sélective des lames minces sensibilisées et a pu être interprétée par une modification de la localisation des zones déchromées autour des précipités de Cr_7C_3 ; en l'absence de titane (Figure 10 a), les zones déchromées forment un liseré continu le long du joint ; en présence de titane (Figure 10 b), la zone déchromée est beaucoup plus discontinue. Cette observation suggère que le titane joue probablement un rôle important sur la diffusion du chrome dans les zones intergranulaires.

Nous avons observé par ailleurs que l'influence du titane sur la plus ou moins grande continuité de la zone déchromée apparaît également par l'examen en microscopie optique des alliages exposés au milieu de Streicher (Figure 11).

I-4 - Appréciation de la sensibilité des joints de grains par les méthodes électrochimiques.

Un très grand nombre de chercheurs ont utilisé les méthodes électrochimiques pour étudier la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers et des alliages inoxydables (8)(19)(21)(22)(23)(24). De ces études, il apparaît qu'il existe une relation entre la sensibilité des joints de grains et l'importance du pic d'activation, réalisé au cours d'essais potentiocinétiques.

Figure 11 - Micrographies optiques d'alliages sensibilisés 1 heure à 700°C et exposés 24 heures au milieu de Streicher.
G x 300

a) alliage de composition : 76 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe, 0,03 % C

b) alliage de composition : 75,5 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe, 0,5 % Ti, 0,03 % C

c) alliage de composition : 75,5 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe, 0,5 % Si, 0,03 % C

d) alliage de composition : 75 % Ni, 16 % Cr, 8 % Fe, 0,5 % Ti, 0,5 % Si, 0,03 % C

Cependant, des recherches récentes réalisées sur des aciers inoxydables par Novak (23) ont montré que les régions de sensibilisation à la corrosion intergranulaire, telles qu'elles ont été révélées après traitement thermique, soit par les tests du type Strauss, soit par une réactivation électrochimique de l'alliage, ne sont pas tout à fait identiques. Cette différence observée est attribuée au fait que la méthode de réactivation peut détecter les zones déchromées aussi bien continues que discontinues, tandis que l'attaque en profondeur, provoquée par les tests chimiques conventionnels, est beaucoup plus marquée dans le cas où la zone déchromée est continue. C'est pourquoi nous nous sommes proposé d'appliquer les méthodes électrochimiques à l'étude de la résistance, à la corrosion intergranulaire des alliages à base de nickel et plus précisément, nous avons examiné l'influence du titane sur le potentiel d'activation des alliages de haute pureté, dopés en carbone.

I-4-1 - Conditions expérimentales.

La mesure du potentiel d'activation a été effectuée dans les conditions expérimentales suivantes : les échantillons ayant la forme d'un drapeau sont fixés par la hampe sur une canne porte-échantillon et exposés dans la solution H_2SO_4 2 N à 60°C parfaitement désaérée. Les alliages sont tout d'abord passivés au potentiel de + 700 mV/E.C.S. pendant 15 minutes ; le potentiel est ensuite déplacé dans le sens anodique-cathodique à la vitesse de 66,6 mV/minute. Le potentiel d'activation est caractérisé par une augmentation très rapide au niveau des joints de grains, de l'intensité du courant anodique ; ce potentiel est d'autant moins noble que la dépassivation est plus difficile.

I-4-2 - Résultats obtenus.

Le diagramme de la figure 12 montre l'influence de la durée du traitement thermique, recuit effectué à 700°C, sur le potentiel d'activation, permettant d'apprécier la sensibilité du joint de grain des matériaux étudiés.

Nous constatons que cette étude électrochimique établit un classement équivalent à celui donné par les tests chimiques conventionnels. Il apparaît, en particulier, que l'alliage industriel s'active beaucoup plus facilement

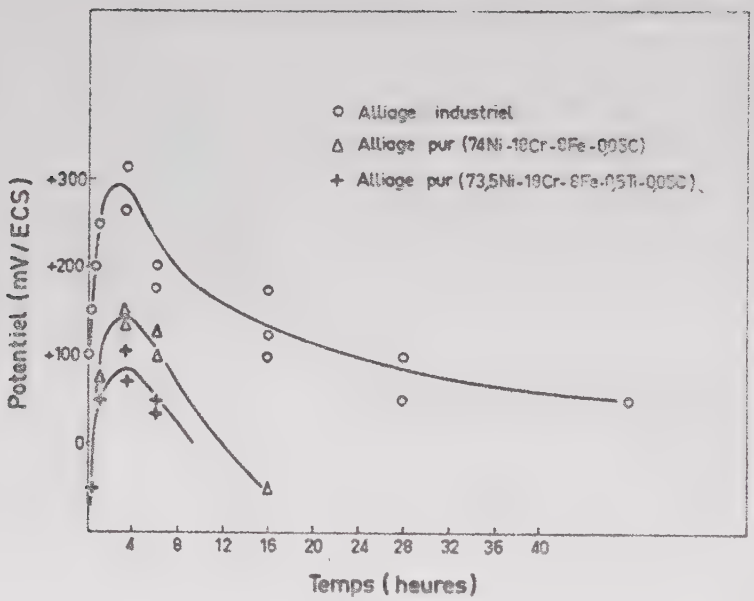


Figure 12 - Influence de la durée du traitement de recuit à 700°C sur le potentiel d'activation des alliages exposés dans le milieu sulfurique 2 N à 60°C.

que l'alliage pur, quelle que soit la durée du traitement thermique. On observe également que la résistance des films de passivation des alliages purs, au niveau des joints de grains, est améliorée par la présence du titane. Dans tous les cas, quelle que soit la pureté des matériaux, l'activation est liée à la durée du traitement de recuit. La sensibilité des deux alliages synthétiques et de l'alliage industriel, observée pour des recuits de courte durée, inférieure à 6 heures, semble correspondre à la formation des zones déchromées par suite de la précipitation des carbures de chrome. Par contre, les traitements thermiques de plus longue durée, supérieure à 6 heures, permettent une réhomogénéisation en chrome de l'alliage ; celle-ci peut donc rendre compte de la diminution de la sensibilité des alliages synthétiques.

Nous pensons que l'activation résiduelle de l'alliage industriel n'est pas seulement liée à la déchromisation et dépend également de la présence aux joints de grains de certaines impuretés majeures.

CHAPITRE II

ACTION DE L'HYDROGENE SUR LES ALLIAGES A BASE DE NICKEL

II-1 - Introduction

Encore récemment, on considérait que seuls les métaux à structure cubique centrée étaient sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Cependant, il est bien établi, à l'heure actuelle, que les métaux à structure cubique à faces centrées et en particulier les aciers et alliages inoxydables austénitiques, subissent également l'action fragilisante de l'hydrogène (25)(26).

La fragilisation des austénites est moins sévère que celle des aciers ferritiques et martensitiques. Toutefois, il n'est pas exclu que l'hydrogène puisse intervenir dans la corrosion sous tension des alliages à base de nickel, utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée (27).

Nous allons d'abord résumer les grandes théories classiques de la fragilisation par l'hydrogène :

a - La théorie de Zappfe et Tetelman.

Cette théorie relie la fissuration de l'échantillon aux pressions dues à la précipitation d'hydrogène moléculaire dans des défauts du métal (28)(29)(30).

b - La théorie de Petch et Stables.

D'après Petch et Stables (31), l'hydrogène adsorbé sur les lèvres de la microfissure diminue son énergie superficielle et par conséquent la contrainte nécessaire à la propagation d'une fissure.

c - La théorie de Troiano.

Dans cette théorie (26)(32)(33)(34), l'hydrogène diffuse sous l'influence de la contrainte dans les zones de haute triaxialité des contraintes où il peut réduire la force de cohésion du réseau et provoquer la fissuration. L'effet de l'hydrogène sur la cohésion du réseau métallique serait due à l'action des électrons fournis par cet élément qui, entrant dans la bande d du fer, accroissent les distances interatomiques dans le réseau.

d - Les développements théoriques nouveaux.

Il s'agit en particulier des travaux d'Oriani permettant de décrire d'un point de vue mécanique la propagation de la fissure (35) et également de la théorie proposée par Beachem (36). Celui-ci pense que l'hydrogène facilite la déformation plastique en débloquant les dislocations.

Beaucoup d'expériences donnent raison à telle ou telle théorie et semblent montrer que la fragilisation par l'hydrogène peut faire intervenir plusieurs mécanismes. De manière générale, on s'accorde à penser que le transport de l'hydrogène dans un métal ou un alliage s'effectue par diffusion pure. Cependant, certains auteurs admettent que l'hydrogène est transporté par les dislocations en mouvement (26)(37)(38). Le drainage de l'hydrogène par les dislocations s'effectuerait par l'intermédiaire d'atmosphères de Cottrell à la manière des interstitiels.

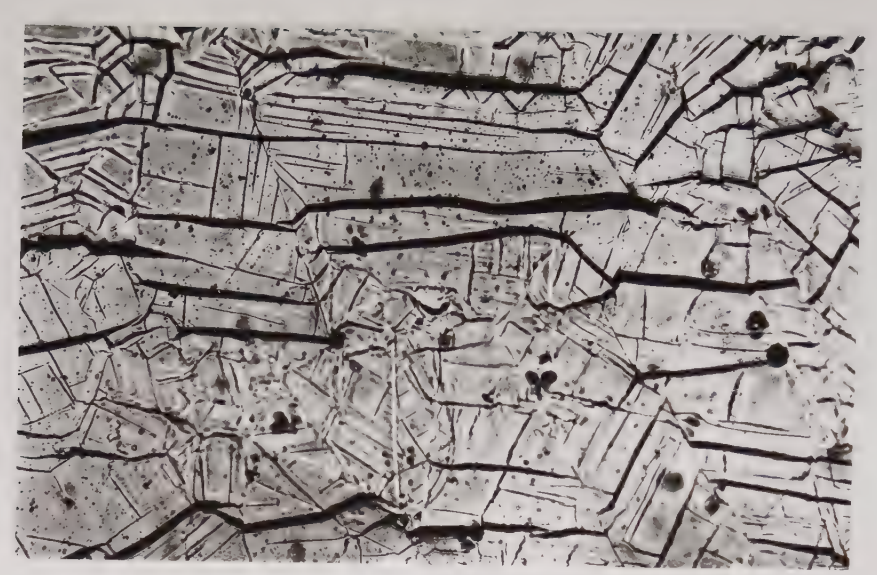
Au cours de son transport, l'hydrogène peut pratiquement interagir avec tous les défauts du réseau cristallin. Ceux-ci agissent en tant que pièges et l'importance du piégeage dépend de l'énergie d'interaction (profondeur du piège) et du nombre de sites de fixation disponibles pour l'hydrogène (capacité de piège). Ce phénomène peut conduire à une très forte accumulation de l'hydrogène dans les zones les plus perturbées du réseau (dislocations, lacunes, joints de grains...) et provoquer sa décohésion.

Dans cette recherche, nous avons étudié l'action fragilisante de l'hydrogène sur les alliages à base de nickel de très haute pureté et de composition chimique équivalente à celle des alliages du type Inconel 600. La première partie a été consacrée à l'examen de la résistance à la fragilisation par l'hydrogène des joints de grains des alliages purs. Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence du chargement en hydrogène sur la résistance à la corrosion sous tension des alliages. Enfin, dans une dernière partie, nous avons analysé l'influence du chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques des alliages.

II-2 - Conditions expérimentales.

Le chargement en hydrogène est effectué par voie électrolytique dans une solution H_2SO_4 1,8 N additionnée de 250 mg/l d'arsenic (sous forme d'anhydride arsénieux) sous une densité de courant cathodique de l'ordre de

a)



b)

Figure 13 - Micrographies montrant l'effet d'une déformation par pliage après chargement en hydrogène.

a) alliage de provenance industrielle du type Inconel 600, chargé 24 h sous 200 mA/cm^2.

b) alliage très pur (74 Ni-18 Cr- 8 Fe) rompu après pliage après chargement cathodique de 3 jours sous 100 mA/cm^2. (épaisseur : 5/10 mm)

100 mA par cm^2. Après chargement, l'action fragilisante de l'hydrogène est appréciée par examen micrographique des échantillons préalablement soumis à un pliage. Avant d'effectuer le chargement cathodique, les éprouvettes ont été polies électrochimiquement.

II-3 - Conséquences du chargement en hydrogène.

II-3-1 - Influence de l'hydrogène sur la décohésion des joints de grains.

Dans les conditions expérimentales indiquées plus haut, la fragilisation des alliages de provenance industrielle et parfaitement hypertrempés, est intragranulaire (Figure 13 a). En revanche, les joints de grains des alliages synthétiques de très haute pureté se révèlent d'une extrême fragilité après chargement en hydrogène ; cette fragilité est telle que les éprouvettes se rompent au cours du pliage qui succède au chargement (Figure 13 b). L'examen micrographique confirme le caractère presque exclusivement intergranulaire de la décohésion provoquée par l'hydrogène (Figure 14 a). Contrairement au cas de la corrosion intergranulaire, l'impureté carbone joue un rôle très favorable sur la cohésion du joint de grain après chargement en hydrogène. Par exemple, dans un échantillon de haute pureté, dopé en carbone (250.10^{-6} en poids), puis hypertrempé, les décohésions provoquées par l'hydrogène sont essentiellement intragranulaires (Figure 14 b). Nous retrouvons ainsi, dans le cas des alliages Ni-Cr-Fe, le rôle bénéfique du carbone sur la cohésion intergranulaire déjà signalé dans le cas du fer pur (39)(40).

Pour ces alliages de haute pureté, dopésau carbone, un traitement thermique conduisant à la précipitation intergranulaire partielle de cet élément a pour conséquence la réapparition de la sensibilité des joints de grains (Figure 14 c) ; ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'un alliage industriel (41). La très grande sensibilité intergranulaire de l'alliage très pur permet de penser que le comportement du métal dopé par le carbone et maintenu dans le domaine des températures de "sensibilisation" a pour origine l'élimination du carbone des joints eux-mêmes et non la formation de contraintes aux interfaces carbure-matrice.

Nous ferons remarquer que, pendant le traitement de polarisation cathodique dans les solutions sulfuriques, la présence d'anhydride arsénieux est nécessaire à la pénétration de l'hydrogène dans le réseau métallique.

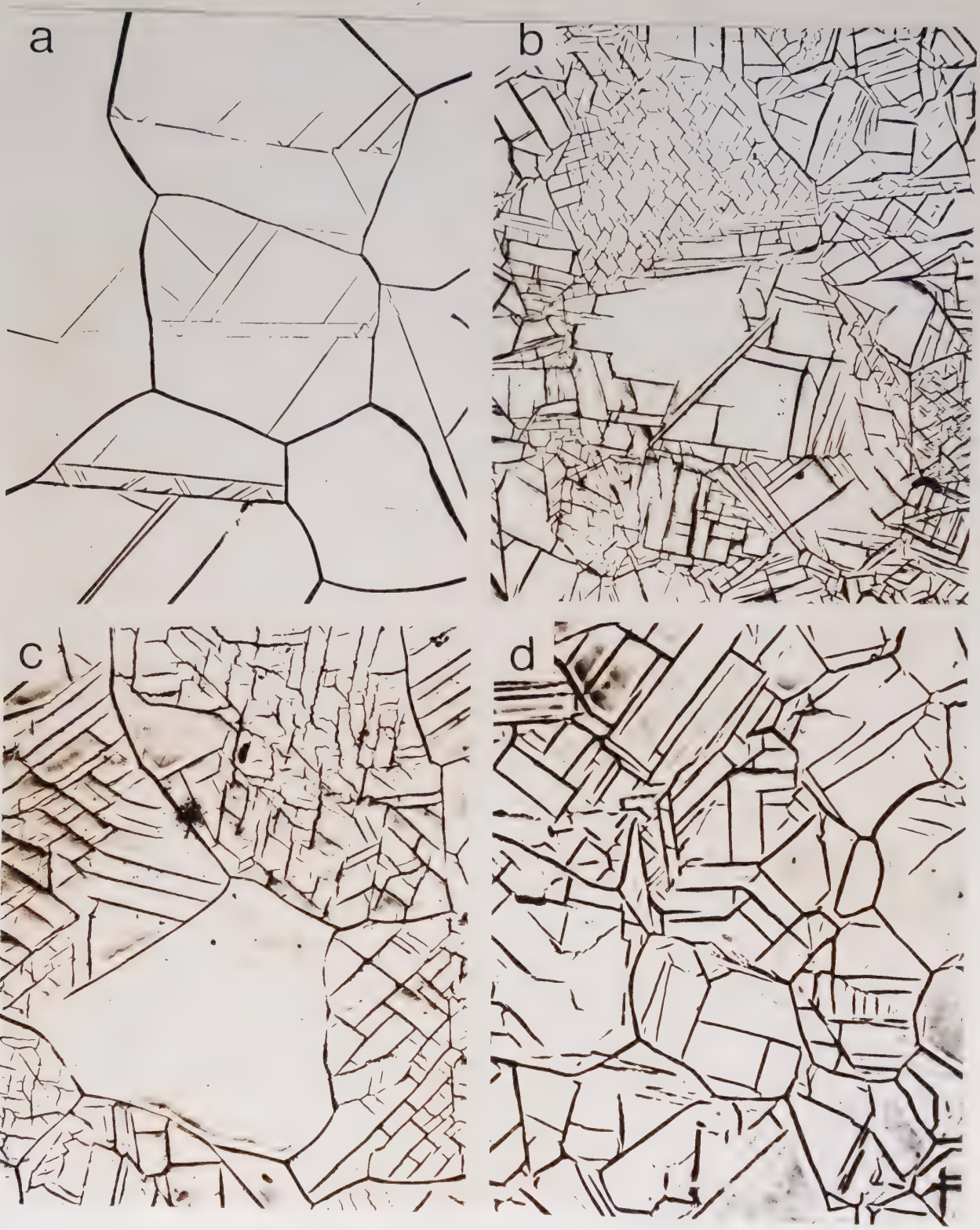


Figure 14 - Alliages de haute pureté après chargement en hydrogène, (1 h sous courant cathodique de 200 mA/cm^2) . G x 470

a) alliage à très faible teneur en carbone (0,003 %)
b) alliage renfermant 0,025 % de carbone
c) même alliage que celui de la figure précédente mais ayant subi un traitement de sensibilisation de 1 h à 700°C
d) alliage renfermant 0,0480 % de carbone.

Cependant, le chargement cathodique dans une solution de soude à 5 % provoque la fragilisation des alliages purs, même si la solution ne contient pas d'anhydride arsénieux (Figure 15).

Nous noterons enfin que la fragilité intrinsèque du joint de grain et l'action bénéfique du carbone sur sa cohésion ne sont pas des propriétés particulières aux alliages Ni-Cr-Fe très riches en nickel étudiés ici. Nous avons également mis ces phénomènes en évidence sur des alliages austénitiques synthétiques à teneur en nickel moins élevée que l'Inconel (Figure 16) et même sur des aciers inoxydables très purs à 18 % Cr et 14 % Ni.

II-3-2 - Influence du chargement en hydrogène sur la résistance des alliages à la corrosion fissurante sous tension.

Cette étude permet d'apprécier le comportement de l'alliage pur et de l'Inconel 600 soumis simultanément à une tension mécanique et à un chargement en hydrogène. Les alliages hypertrempés sous forme de fils de 50/100 mm de diamètre, sont soumis à un chargement cathodique sous 0,1 A/cm^2. Le diagramme de la figure 17 montre que la matrice pure est plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène. Par ailleurs, il apparaît que la relation entre la charge appliquée et la durée de vie des alliages est de type logarithmique.

soit $\sigma = K \log t + \sigma_o$

avec, par détermination graphique, σ_o = 34 Kg/mm^2 pour t = 1 heure et K = -7,8 Kg/mm^2/heure, dans le cas d'une matrice pure.

La courbe expérimentale, relative aux chargements effectués sous 2 A/cm^2, indique que la durée de vie des alliages dépend peu de l'intensité du courant.

Dans le cas où un chargement de 24 heures précède l'application de la contrainte mécanique, la rupture de l'alliage pur est immédiate pour les contraintes supérieures à 12,5 Kg/mm^2, c'est-à-dire dès que la contrainte appliquée dépasse la limite élastique du matériau chargé en hydrogène. Pour les contraintes inférieures à 12,5 Kg/mm^2, la durée de vie des alliages devient très importante. Ces résultats semblent montrer que seul un déplacement notable des atomes d'hydrogène dû aux dislocations mobiles mises en mouvement lors de la déformation de l'alliage, entraîne la fragilisation de l'alliage. Il apparaît que l'adsorption et la diffusion de l'hydrogène ne sont pas suffisantes pour créer une zone active où peut s'initier une microfissure.

Figure 15 - Alliage pur (74 Ni - 18 Cr - 8 Fe) après chargement en hydrogène et chargement par pliage. G x 630

Figure 16 - Décohésion intergranulaire d'un alliage 18 Cr - 45 Ni - 37 Fe de haute pureté. G x 470

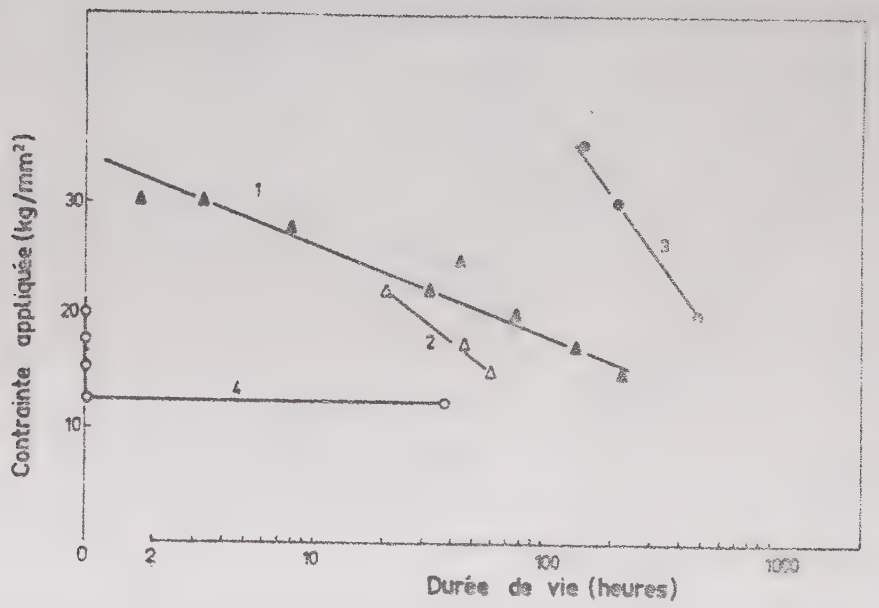


Figure 17 - Influence de la contrainte mécanique appliquée sur la durée de vie des alliages soumis au chargement en hydrogène.

Courbe 1 - alliage pur (76 Ni - 16 Cr - 8 Fe) chargé sous 0,1 A/cm^2.

Courbe 2 - même alliage que dans le cas précédent chargé sous 2 A/cm^2.

Courbe 3 - alliage commercial chargé sous 0,1 A/cm^2

Courbe 4 - alliage pur dans le cas ou le chargement en hydrogène a toujours commencé 24 h avant l'application de la contrainte mécanique.

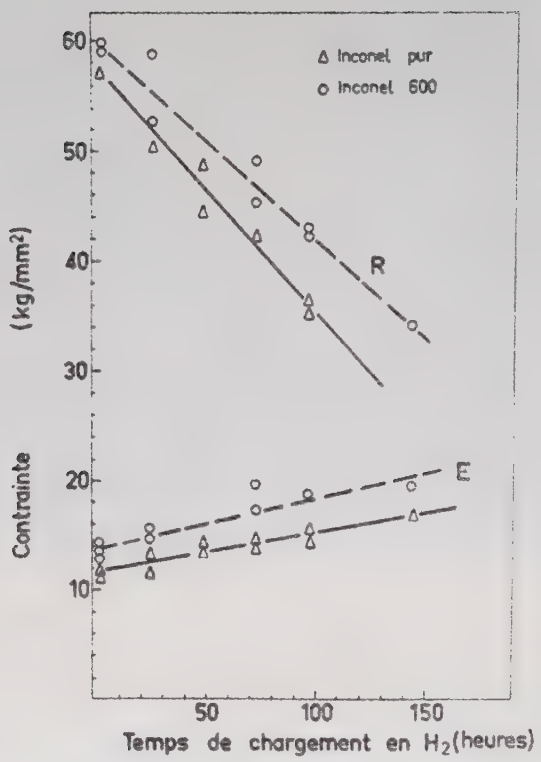


Figure 18 - Influence du temps de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques d'alliages de puretés diverses.

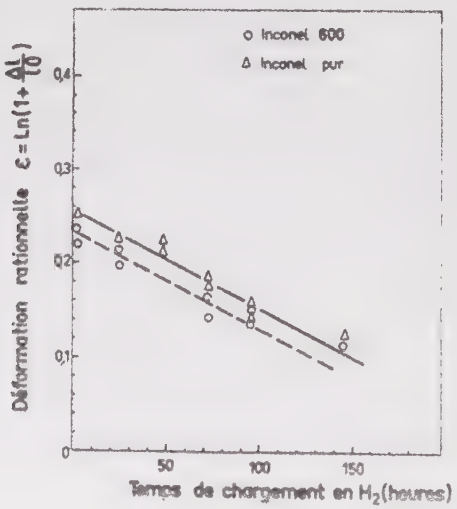


Figure 19 - Influence du temps de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques d'alliages de puretés diverses.

II-3-3 - Influence du chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques.

Nous nous sommes proposé d'établir l'influence du chargement en hydrogène sur les caractéristiques mécaniques, soit d'un alliage du type Inconel 600, soit d'un alliage pur de composition équivalente. L'étude a été conduite dans des conditions sensiblement identiques à celles qui ont été adoptées pour examiner le comportement des aciers (42)(43) des alliages Fe-Ni (44)(45) et du nickel (46). Il s'agissait en particulier d'apprécier l'influence de la durée du chargement cathodique sur les propriétés mécaniques.

Les éprouvettes de traction, constituées par des fils de 80/100 mm de diamètre, à l'état hypertrempé (30 minutes à 1150°C), sont chargées cathodiquement sous 0,05 A/cm^2 dans la solution H_2SO_4 1,8 N, contenant de l'anhydride arsénieux.

Les échantillons sont étirés à une vitesse suffisamment faible ($3{,}33.10^{-4}s^{-1}$) pour permettre la ségrégation de l'hydrogène sur les dislocations.

A partir des courbes de traction, nous avons déterminé les courbes rationnelles permettant de connaître pour chaque alliage, les contraintes vraies à la limite élastique et à la rupture d'une part, et les allongements à la rupture d'autre part. Le diagramme de la figure 18 montre que la contrainte à la limite élastique des deux types d'alliages (alliage pur et alliage de provenance industrielle) augmente avec la durée du chargement. En revanche, la charge à la rupture et l'allongement à la rupture sont d'autant plus faibles que la durée du chargement en hydrogène est plus longue.

L'alliage industriel (Inconel 600) présente une résistance mécanique plus importante et un allongement plus faible que l'alliage pur : ceci est dû au fait que la présence d'impuretés, en position interstitielle, dans la matrice entraîne une consolidation du matériau lors de la déformation (Figure 19). La taille de grain, qui est nettement plus faible dans le cas des alliages moins purs, agit aussi favorablement sur les propriétés mécaniques ; en effet, on peut considérer, d'après la loi de Petch, que $\sigma = \sigma_o + Kd^{-1/2}$ où d est la taille de grain et σ_o la limite élastique du monocristal.

Nous ferons remarquer que l'écart entre les propriétés mécaniques caractérisant les deux types d'alliages étudiés, dépend peu de la durée du chargement en hydrogène. Cette constatation semble indiquer que dans le cas

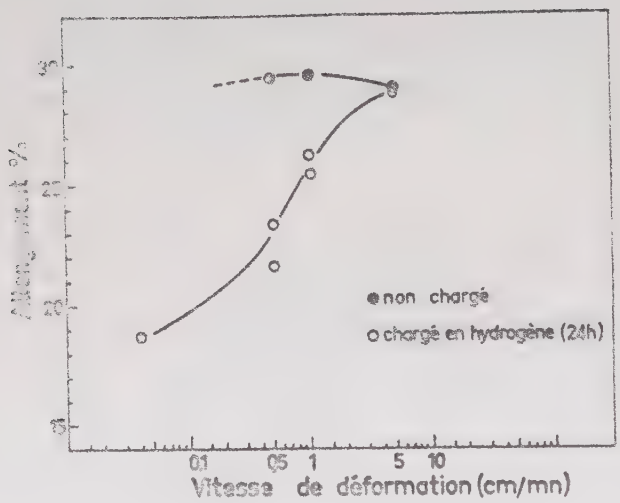


Figure 20 - Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques des alliages purs.

d'un alliage industriel, l'interaction hydrogène-impuretés est très faible ; ces interactions peuvent favoriser l'adsorption (41) et limiter la diffusion de l'hydrogène aux joints de grains, mais interviennent apparemment très peu sur le drainage de l'hydrogène par les dislocations.

L'abaissement de la contrainte à la rupture, quand le temps de chargement en hydrogène augmente, résulte en grande partie de la décohésion des joints de grains, l'action sur la contrainte à la rupture due à la fragilisation du joint étant, nous l'avons vu, d'autant plus marquée que l'alliage est plus pur. L'augmentation de la contrainte à la limite élastique résulte de l'ancrage des dislocations par l'hydrogène sous forme d'atmosphères de Cottrell (47)(48).

Nous avons étudié la variation de la ductilité de l'alliage de haute pureté, chargé ou non en hydrogène (26), en fonction de la vitesse de déformation (Figure 20). Les échantillons, chargés ou non en hydrogène pendant 24 heures sous 0,05 A/cm^2, sont étirés immédiatement à des vitesses comprises entre $1,66.10^{-4}s^{-1}$ et $3,32.10^{-1}s^{-1}$. A partir des courbes de traction enregistrées, nous déterminons l'allongement à la rupture.

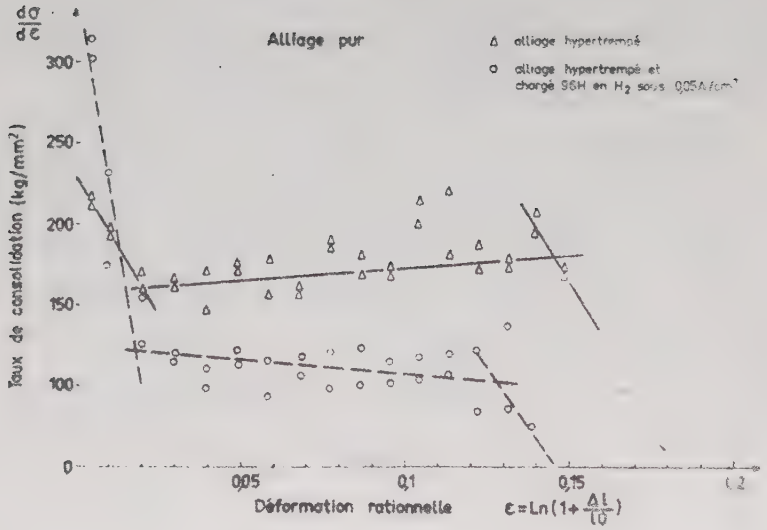
La ductilité est d'autant plus basse pour l'alliage chargé en hydrogène que la vitesse de déformation est plus faible ; si celle-ci est égale à $3,32.10^{-2}s^{-1}$, la ductilité est sensiblement équivalente que l'alliage soit ou ne soit pas chargé.

Cette étude, réalisée sur l'alliage pur de même composition globale que celle de l'Inconel 600, confirme une étude antérieure sur le nickel et sur des alliages à base de nickel où il semble que la ductilité dépend de la teneur globale en fer et en chrome. Elle montre que les alliages à base de nickel du type Inconel 600 sont uniquement fragilisables aux vitesses de déformation pour lesquelles les atomes d'hydrogène peuvent ségréger vers les dislocations.

II-3-4 - Etude de la consolidation en fonction du chargement en hydrogène.

A partir des courbes de traction corrigées, précédemment établies, nous avons mesuré la pente $\frac{d(F/S_o)}{d(\Delta l/l_o)}$ pour de faibles allongements relatifs ; ces valeurs permettent de déterminer le taux de consolidation de l'alliage pour toute déformation rationnelle (49). En effet, les valeurs corrigées sont données par les relations suivantes :

a)



b)

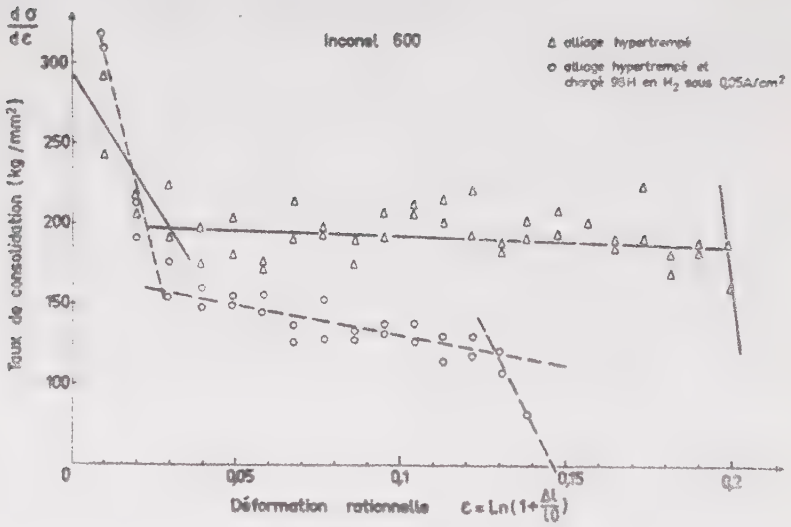


Figure 21 - Relation entre la déformation rationnelle et le taux de consolidation.
a) d'un alliage pur
b) d'un alliage de provenance industrielle

$$\sigma = F/S_o \ (1 + \Delta l/l_o)$$

$$\varepsilon = Ln \ (1 + \Delta l/l_o)$$

$$d\sigma = dF/S_o \ (1 + \Delta l/l_o) + F/S_o \ d\Delta l/l_o$$

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = (1 + \Delta l/l_o)\left[\frac{d(F/S_o)}{d(\Delta l/l_o)} \ (1 + \Delta l/l_o) + F/S_o\right]$$

Les diagrammes (Figure 21) donnent pour chaque alliage, chargé et non chargé en hydrogène, le taux de consolidation en fonction de la déformation rationnelle. Ce taux dépend apparemment de la pureté de l'alliage. La déformation plastique des deux alliages polycristallins peut être scindée en trois domaines ; dans chacun d'eux, nous pouvons définir la contrainte vraie en fonction de l'allongement rationnel, d'après la relation de Ludwik (49)

$$\sigma = \sigma_o + K\varepsilon^m$$ avec K et m définis pour chaque domaine de déformation

La variation du taux de consolidation des deux types d'alliages hypertrempés dépend essentiellement de la présence des impuretés et de la taille de grain .

Seul le deuxième domaine, correspondant à une déformation comprise entre 3 et 13 % laisse apparaître un abaissement du taux de consolidation quand l'alliage est chargé en hydrogène ; cette diminution est d'autant plus marquée que la durée de chargement est plus importante.

On peut penser que cet abaissement du taux de consolidation résulte de la fissuration intergranulaire pour l'alliage pur (Figure 22) et transgranulaire pour l'Inconel 600. Pour une déformation supérieure à 20 %, la chute du taux de consolidation est d'autant plus accentuée que l'alliage est plus chargé en hydrogène, qu'il s'agisse de l'alliage pur ou de l'alliage industriel.

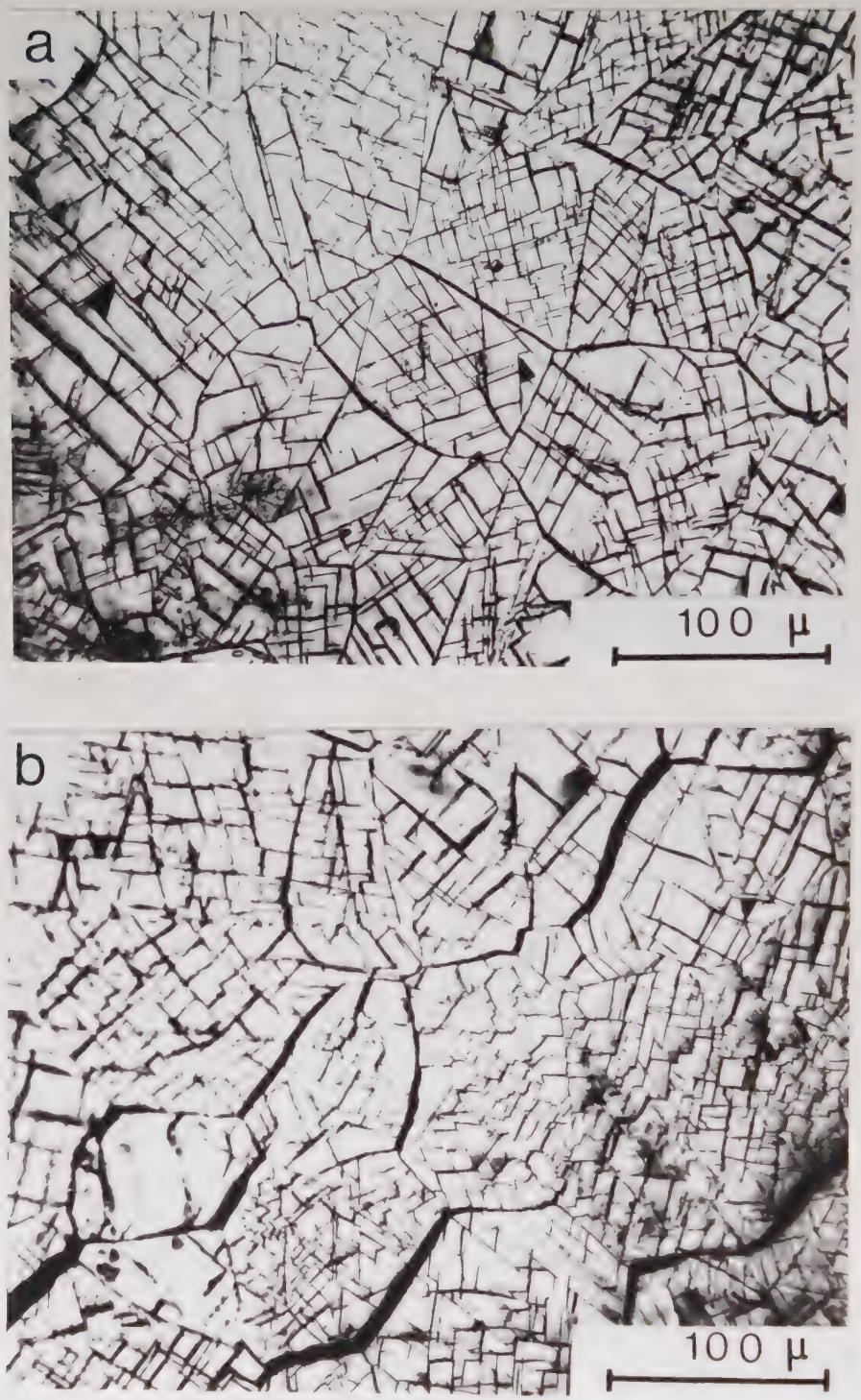


Figure 22 - Influence de la déformation par traction, sur la décchésion des joints de grains après chargement de l'alliage pur pendant 24 h sous 0,1 A/cm^2.

a) déformation de 5 %

b) déformation de 10 %

C H A P I T R E III

ETUDE DU PHENOMENE DE PORTEVIN-LE CHATELIER SUR LES ALLIAGES A BASE DE NICKEL DU TYPE INCONEL 600

Les alliages du type Inconel 600, soumis pendant de longs mois à des températures comprises entre 250 et 600°C, peuvent présenter un phénomène de vieillissement. Ce phénomène est important car l'évolution structurale qui en résulte peut avoir des conséquences néfastes sur la résistance des alliages à la corrosion sous tension. Malheureusement, les traitements thermiques nécessaires pour provoquer ce vieillissement sont très longs ; ainsi, par exemple, des études récentes (51) ont montré qu'il est possible d'obtenir un même état de sensibilisation, soit à partir d'un recuit de 30 minutes à 650°C, soit à partir d'un traitement thermique de 3000 heures à 450°C.

Ainsi, des recuits effectués à 300°C doivent être prolongés pendant plusieurs milliers d'heures. C'est pourquoi nous avons choisi une méthode plus rapide et néanmoins susceptible de renseigner sur l'évolution de la structure des alliages ; il s'agissait d'apprécier l'instabilité structurale des matériaux à une température considérée par le tracé des courbes de traction à vitesse de déformation variable. En effet, à ces températures peu élevées (200 à 400°C), la répartition des impuretés dans la matrice peut perturber le mécanisme de l'écrouissage, ces perturbations peuvent être révélées sur les courbes de traction par l'apparition de décrochements, de hachures dans la partie plastique de la déformation ; ce phénomène est plus connu sous le nom de phénomène de Portevin-Le Chatelier (51)(52)(53)(54).

Nous pensons que la recherche des éléments perturbant le mécanisme de l'écrouissage est du plus grand intérêt. Pour cette raison, nous avons cherché à établir le rôle de certaines additions dans les alliages synthétiques purs sur la température minimale d'apparition du phénomène de

Alliages	Ni	Cr	Fe	C	N	Ti	Mn
1	76	16	8	0,0035	0,001	-	-
2*	74,3	15,5	9,1	0,046	-	0,09	0,17
3	76	16	8	0,066	0,0020		
4	75,5	16	8	0,042	-	0,5	
5	76	16	8	0,083	0,015		
6	76	16	8	0,0054	0,065		
7	75	16	8			1	
8	75	16	8	0,0040	0,0040		1
9	75	16	8	0,014	0,015		1

* alliage de provenance commerciale

Figure 23 - Composition chimique des alliages (% en poids)

Portevin-Le Chatelier. La composition chimique des différents alliages étudiés est indiquée dans le tableau (Figure 23).

Nous avons déterminé la température d'apparition des décrochements par le tracé des courbes de traction, effectuées à des températures croissantes étagées de 25 en 25°C à partir de la température ordinaire.

Les échantillons, sous forme de fils de 80/100 mm de diamètre et de 50 mm de longueur, parfaitement hypertrempés, ont été étirés sur une machine Instron à des vitesses de déformation comprises entre $1,66.10^{-4}s^{-1}$ et $10^{-3}s^{-1}$. Les éprouvettes de traction sont placées dans un micro-four dont le gradient thermique est limité à 1,5°C/cm pour l'intervalle de température considérée (200 à 300°C) ; il est nécessaire que la température mesurée soit peu différente de la température réelle en chaque point de l'échantillon. L'étude du phénomène de Portevin-Le Chatelier réalisé sur des alliages de haute pureté avec ou sans éléments d'additions d'une part et sur un alliage industriel d'autre part, montre que l'énergie d'activation nécessaire à l'apparition du phénomène est pratiquement indépendante de la pureté globale des matériaux. En effet, cette énergie dont la valeur a été évaluée par détermination graphique (Figure 24 a) est sensiblement égale, pour les deux types d'alliages, à 23000 calories/atome-gramme (comprise entre 18000 et 34000 suivant les additions). Nous pouvons cependant indiquer que la présence d'éléments en position interstitielle comme le carbone ou l'azote peut apporter une modification appréciable dans la valeur de cette énergie (Figures 24 b et 25 a). Des recherches récentes effectuées sur une matrice austénitique à base de nickel (51) et sur le nickel (53) ont permis d'apprécier cette énergie dont la valeur est comprise entre 15000 et 30000 calories/atome gramme. Certains chercheurs comme Nikada (53) ont indiqué que l'énergie, d'après la valeur trouvée, pouvait correspondre à l'énergie de diffusion du carbone dans la matrice. En revanche, la température minimale d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier est fortement influencée par la pureté de l'alliage et apparaît plus élevée dans le cas des matériaux les plus purs (Figure 24, alliages 1 et 2). En effet, l'addition de carbone ou d'azote a peu d'influence sur la température caractéristique du seuil d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier (Figure 24 b). Toutefois, dans le cas des alliages contenant du titane, la température seuil d'apparition du phénomène est plus faible. Par

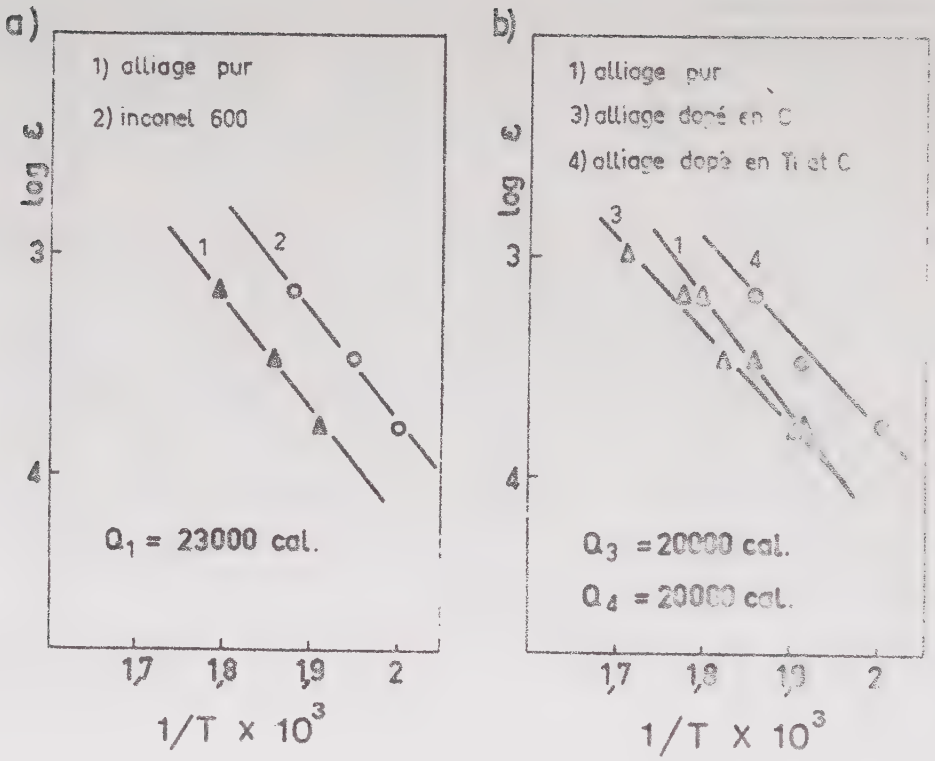


Figure 24 - Température minimale d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier sur des alliages synthétiques avec ou sans élément d'addition, étirés à différentes vitesses de déformation.

contre, des additions de manganèse aux alliages synthétiques purs provoquent une diminution de cette température seuil d'apparition des décrochements (Figure 25 b). L'étude de l'action conjointe du carbone et de l'azote montre par ailleurs que la présence, dans le réseau métallique de ces deux interstitiels, a beaucoup moins d'influence sur la température seuil d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier, que la présence d'un élément substitutionnel,(seul ou en association)avec un élément interstitiel (Figures 24 b et 25 b). Cette constatation confirme les observations faites par P. Dubots et G. Cizeron, à savoir que contrairement à l'idée établie (48) les éléments en position interstitielle semblent avoir moins d'importance que la présence d'éléments en position substitutionnelle sur la température d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier dans les matrices cubiques à faces centrées (54).

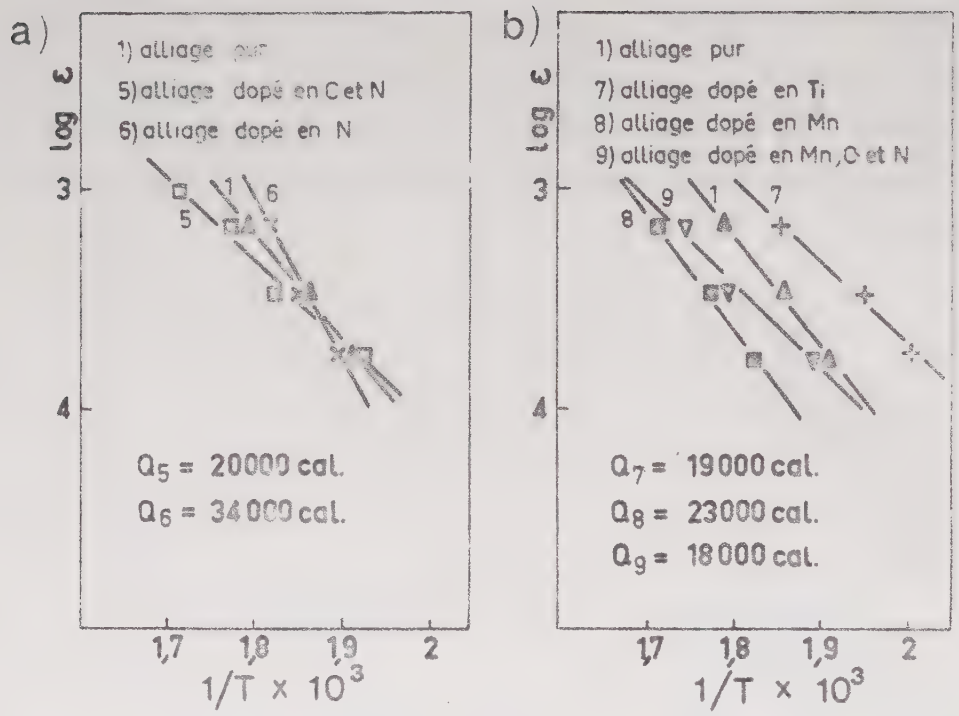


Figure 25 - Température minimale d'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier sur des alliages synthétiques, avec ou sans éléments d'addition, étirés à différentes vitesses de déformation.

CONCLUSIONS GENERALES

L'utilisation d'alliages de haute pureté pratiquement insensibles à la corrosion intergranulaire, nous a permis d'apporter des précisions concernant l'action du titane sur la corrosion intergranulaire des alliages du type Inconel.

Nous confirmons que le titane a un rôle stabilisant beaucoup moins prononcé que dans les aciers inoxydables. Nous avons montré que, quel que soit l'alliage synthétique étudié, et quel que soit le traitement thermique imposé (traitement de sensibilisation ou recuit de vieillissement), le seul carbure formé est du type Cr_7C_3.

Toutefois, l'addition de titane aux alliages apporte une amélioration non négligeable et d'autant plus sensible que les matériaux sont exempts de certains éléments mineurs, particulièrement le silicium. Il semble que cette amélioration trouve son origine dans une modification par le titane de la diffusion intergranulaire du chrome. En revanche, les joints des alliages les plus purs sont très sensibles à la fragilisation par l'hydrogène et des impuretés comme le carbone, agissent favorablement sur la cohésion intergranulaire, du moins dans l'état hypertrempé (carbone en solution). Par contre, un traitement thermique provoquant l'apparition de carbures de chrome dans les joints, introduit de nouveau la sensibilité des joints à l'hydrogène dans le cas des alliages purs dopés au carbone et dans le cas des alliages industriels. Ce phénomène peut s'interpréter par un drainage pratiquement complet du carbone des joints vers les précipités de carbure ; on retrouve alors les propriétés des joints des alliages de très haute pureté.

Des essais effectués sur un alliage très pur d'une part et sur un alliage industriel d'autre part, soumis simultanément à une tension mécanique et à un chargement en hydrogène (jusqu'à rupture), montrent qu'il peut exister une relation entre la charge appliquée et la durée de vie des alliages; cette relation est du type logarithmique.

Ces résultats obtenus avec des matériaux de puretés diverses indiquent que l'adsorption et la diffusion de l'hydrogène dans le réseau ne sont pas

suffisantes à rendre l'alliage fragile et que le phénomène de fragilisation dépend essentiellement de la mobilité des dislocations lors de la déformation. En effet, nous avons observé que l'application d'une déformation plastique à des alliages préalablement chargés en hydrogène, provoque la rupture immédiate des matériaux, tandis que le chargement et la mise en contrainte réalisés simultanément conduisent à la rupture différée. Nous avons pu constater que dans le cas où la déformation imposée à l'alliage reste dans le domaine élastique, la présence d'hydrogène dans le réseau entraîne une consolidation. En revanche, dans le domaine de la déformation plastique, l'accumulation des atomes d'hydrogène dans la matrice, résultant de la diffusion et du drainage de ces atomes par les dislocations, conduit à une rupture prématurée. Nous ferons remarquer que les différences observées entre les propriétés mécaniques d'un alliage synthétique pur et celles d'un alliage industriel, chargés en hydrogène, dépendent surtout de la diffusion intergranulaire plus faible dans l'alliage industriel.

L'abaissement de la ductilité d'un alliage synthétique pur, chargé en hydrogène, semble indiquer que ces matériaux sont uniquement fragilisables aux vitesses de déformation pour lesquelles les atomes d'hydrogène peuvent se ségréger sur les dislocations.

Nous avons étudié le rôle des éléments mineurs tels que le carbone, le titane, le manganèse, sur le phénomène de Portevin-Le Chatelier. Il s'agissait plus précisément de déterminer l'énergie d'activation du phénomène de Portevin-Le Chatelier dans le cas des alliages à base de nickel du type Inconel. La valeur de cette énergie semble comprise entre 18.000 et 34.000 calories/atome gramme et correspond à l'énergie de diffusion du carbone dans le nickel.

Nous avons également montré que les éléments en position interstitielle, tels que le carbone et l'azote, interviennent faiblement sur la température minimale d'apparition des décrochements mais modifient sensiblement l'énergie d'activation du phénomène. Inversement, nos résultats semblent indiquer que les éléments substitutionnels ont un rôle important sur l'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier, mais ne changent pas sensiblement la valeur de l'énergie d'activation. Nous confirmons ainsi que dans les matrices cubiques à faces centrées, l'apparition du phénomène de Portevin-Le Chatelier est principalement liée aux éléments substitutionnels.

B I B L I O G R A P H I E

1 - H.R. COPSON et W.E. BERRY
Corrosion, Vol. 16, n° 2, Fév. 1960

2 - H. CORIOU
C.E.A. - B.I.S.T. n° 139, Juillet-Août 1969

3 - L. GRALL
C.E.A. - B.I.S.T. n° 139, Juillet-Août 1969

4 - M.H. BROWN et R.W. KIRCHNER
Corrosion (NACE) 29, (1973), p. 470

5 - H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU et M. PELRAS
Corrosion (NACE), 22, (1966), p. 280

6 - G.H. WAGNER, H. SCHENK, H. SPAHN
Discussion du papier 922 de I.L. Wilson et R.G. Apsden à Int. Conf. on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of base alloys, Firminy (Juin 1973)

7 - C.H. SAMANS
Corrosion, 20, (1964), p. 256

8 - Ph. BERGE, J.R. DONATI, D. GUTTMANN, D. LAURENT et S. PALOUS
Mém. Sci. Rev. Mét. LXXI, (1974), p. 774

9 - J.C. DURAND, B. RONDOT et J. MONTUELLE
Mém. Sci. Rev. Mét. 68, (1971), p. 639

10 - B. RONDOT
Thèse Paris 1974, n° enregistrement C.N.R.S. AO 10297

11 - H. CORIOU, J. HURE et G. PLANTE
Electrochem. Acta, 5, (1961), p. 105-111

12 - J.E. TRUMAN
J. Appl. P. Chem., Mai 1954, p. 273-283

13 - H. CORIOU, L. GRALL, G. KURKA et G. PLANTE
C.E.A. Saclay, 4ème Colloque de Métallurgie, 27-28 Juin 1960

14 - J. DIX et B. BROWN
Symposium on stress corrosion cracking of metals, ASTM, Philadelphie(1944)

15 - M.A. STREICHER
J. Electrochem. Soc. 106, n° 3, (Mars 1959), p. 161-180

16 - J.S. ARMIJO
Corrosion (NACE), 24, (1968), January

17 - Melle CAMUS, M.A. DESESTRET, M. FROMENT et P. GUIRALDENQ
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 264, (1967), p. 425-428

18 - A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, P. GUIRALDENQ
Corrosion Science, Vol. 8, (1968), p. 225-234

19 - C.S. TEDMON Jr and D.A. VERMILYEA
Corrosion (NACE), 27, (1971), p. 376

20 - D. COLIN, M. DA CUNHA BELO
Etude micrographique, non publiée, (1975)

21 - G. JOUVE, M. PATRICIU and M. AUCOUTURIER
Corrosion Science, Vol. 12, (1972), p. 537-541

22 - F. DUFFAUT, J.P. POUZET et P. LACOMBE
Corrosion Science, Vol. 6, 2, (1966), p. 83

23 - P. NOVAK , R. STEFEC and F. FRANZ
Corrosion (NACE), 31, (1975), p. 344

24 - P.E. MORRIS and R.C. SCARBERRY
Corrosion (NACE), 26, 7, (1970), p. 169

25 - M.B. WHITEMAN and A.R. TROIANO
Corrosion (NACE), 21, 2, (1965), p. 53

26 - A. BLANCHARD et A.R. TROIANO
Mém. Sci. Rev. Mét. (1960), p. 409-422

27 - W.E. BERRY, D.A. VAUGHAN and E.L. WHITE
Corrosion (NACE), 17, 3, (1961), 109 t

28 - C.A. ZAPPFE, C.E. SIMS
Rrans. A.I.M.E., 145, (1941), p. 225

29 - F.D.E. KAZINCZY
J.I.S.I., 177, (1954), p. 85

30 - A.S. TETELMAN
Congrès Fund. Aspects of stress Corrosion cracking, Ohio, USA,(1967),446

31 - N.J. PETCH, P. STABLES
Nature, 169, (1952), 842

32 - H.H. JOHNSON, J.G. MORLET, A.R. TROIANO
Trans. A.I.M.E., 212, (1958), 258

33 - A.R. TROIANO
Trans. A.S.M. , 52, (1960), 54

34 - A.R. TROIANO, J.P. FIDELLE
L'hydrogène dans les métaux, Paris (1972), 31

35 - R.A. ORIANI
Bunsen - Gesellschaft Phys. Chem. 76, (1972), 848

36 - C.D. BEACHEM
Met. Trans. 3, (1972), 437

37 - J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
Mém. Sci. Rev. Mét., 63, (1966), 909

38 - P. BASTIEN, P. AZOU
C.R. Acad. Sc. Paris, 69, (1951), 232

39 - A. GOURMELON
Thèse, Université Paris VI, (1974)

40 - M.M.C. PICHARD, J. RIEU et C. GOUX
C.R. Acad. Sc. Paris, 280, série C, (1975), p. 633

41 - H. CORIOU, L. GRALL et G. PINARD-LEGRY
C.R. Acad. Sc. Paris, 273, série C, (1971), 1231-1234

42 - J.G. MORLET, H.H. JOHNSON et A.R. TROIANO
Journal of the Iron and Steel Institute, (May 1958), p. 37-44

43 - H. ANGERSTEIN - KOZLOWSKA
Bull. Acad. Pol., série Sci. Chim., Vol. VIII, 2, (1960)

44 - A.E. SCHEUTZ, R. ROBERTSON
Corrosion, 13, n° 11, (1957), 437 t

45 - R. LAGNEBORG
Journal of the Iron and Steel Institute, March (1953), p. 363-367

46 - T. BONESZEWSKI and G.C. SMITH
Acta Metall. 11, (1963), p. 165

47 - A.H. COTTRELL
Trans. of the Mét. Soc. of A.I.M.E., Avril (1958), p. 196-202

48 - J.D. BAIRD
Metall. Rev. 149, (1971), p. 1-18

49 - B. JAOUL
Etude de la plasticité et application aux métaux, Dunod, (1963)

50 - H.R. COPSON and W.E. BERRY
Corrosion (NACE), Vol. 18, 1, (1962), 21 t

51 - D. DUFFAUT
Thèse Paris (1966)

52 - P. DUBOTS et G. CIZERON
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 276, 18 Fév. 1973

53 - Y. NAKADA and A.S. KEH
Acta Metall. (1970)

54 - P. DUBOTS et G. CIZERON
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 278, 18 Mars 1974